

# 水煮による食品モデルからのアスコルビン酸の溶出

宮本悌次郎・山口直美

## Elution of Ascorbic Acid in Food Model during Cooking

TEIJIRO MIYAMOTO and NAOMI YAMAGUCHI

### 序 論

アスコルビン酸(以下AAと略)は最も不安定なビタミンの1つであるとともに、水に溶けやすいので、調理損失の多いビタミンの1つとされ、多くの研究がなされてきた。しかし食品中AA含量には個体差と部位差があり、実際の食品を用いて調理前後のAAを定量することにより、調理損失を調べることは困難である。それでAAが均一に分布し、かつ再現性のある試料を得る目的で、AAを含む食品モデルを検討した。AAが主に植物性食品に存在し、またイモのAAが加熱調理で比較的安定なこと<sup>1)2)</sup>などから、最終的にモデルはデンプンを中心に、これにAAと各種物質を加えたゲルを調製した。これを定温の水中で加熱して溶出してくるAAと、モデル内に残存するAAを測定し、AAのモデル内移動と、溶出に及ぼす加熱温度とモデル中の共存成分の影響等を検討した。AAの移動速度の表示法としては、モデル内移動はSelmanらの方法<sup>3)</sup>による拡散係数を、モデル表面からの溶出については前報<sup>4)</sup>で示した移動係数をもとにして、今回の条件に適合しう様に改変した溶出速度係数を用いた。更にモデルと実際の食品を比較するために、ジャガイモについても、水煮中のAAの溶出量と残存量を求めた。

なお、AAは調理加工や保存の過程で、デヒドロアスコルビン酸(以下DHAと略)を経て2, 3ジケトグルコン酸(以下DKGと略)になり、更に分解することが知られている<sup>5)</sup>。このうちDHAはビタミンCとしての生物効果を持っているが、DKGにはビタミンC効果がない<sup>5)</sup>。しかるにビタミンCの定量に広く用いられる2, 4ジニトロフェニルヒドラジン法(以下DNP法と略)はAA, DHA, DKGの三者の合計を測定するので、この三者の合計を総アスコルビン酸(以下TAAと略)とすると、TAAは理論的には生物活性と必ずしも一致しない。しかし本法で得た測定値は $\alpha, \alpha'$ -ジピリジル法

(以下DP法と略)で求めたAA+DHAの値と、酸性で短時間の加熱後ならば比較的近い値を得た。本研究ではAAの化学変化よりも、AAの移動をみる立場から、ビタミンC総量を測るために、主としてDNP法によりTAAを測定して得た結果について報告する。

### 実験材料と方法

#### I 食品モデルの調製法

##### 1. 寒天モデル

200ml容ビーカーに50mgのAA(和光純薬、特級)を秤取し、蒸留水95mlを加えて溶かし、0.1規定の水酸化ナトリウムまたは塩酸でpH 3に調整し、粉末寒天(和光純薬)5gを加えた。これを520W電子レンジ(シャープ、ハイクッカーR545)で90秒加熱、溶解し、直径8.5cmのシャーレに流しこみ、水中で凝固させて、 $2.5 \times 2.5 \times 1.5$ cmおよび $1.25 \times 1.25 \times 1.5$ cmの直方体に切断したものを寒天モデルとした。

##### 2. 団子モデル

まず白玉粉(橋高糊製)40gにpH5.0に調整した0.2%AA溶液35mlを加えてよく混ぜ、その5gを秤取し、できるだけ球形になるように手で団子を作製し。これを2ℓの沸騰蒸留水中に入れ、約2分後に浮上した白玉団子(以下RFDと略)を基本モデルとした。また白玉粉の15%をオボアルブミン(和光純薬)、大豆製レシチン(和光純薬)、リンゴ製ペクチン(和光純薬)、卵黄(市販の鶏卵より)で置換えた団子、および白玉粉の代りに小麦粉(日清製粉、薄力粉)、馬鈴薯デンプン(和光純薬)を使った団子も調製した。各団子の配合割合と組成をTable 1に示す。

#### II AA溶液の加熱方法

McIlvaine緩衝液(pH 4-8)でAAの20mg%溶液を作り、50ml共栓遠沈管にその10mlをとり、栓をして恒温振盪水槽(Yamato, BF25)中で15-180分間加熱し。残存AAをDNP法とDP法で測って回収率を求

**Table 1.** Combination of ingredients for model dango and the chemical composition

Abbreviation of model dango	RFD	RAD	RED	RLD	RPD	WFD	PSD
Kind of flour	(Glutinous rice		rice	flour)		Wheat flour	Potato starch
Flour g	40	34	34	34	34	40	40
Kind of additive	—	Albumin	Egg yolk	Lecithin	Pectin	—	—
Additive g	—	6	12	6	6	—	—
Ascorbic acid							
mg/ml of water	70/35	60/25	58/20	60/26	65/38	40/20	40/20
Calculated composition of dango							
Protein %	3.7	12.8	5.5	6.3	3.5		
Lipid %	0.7	0.7	4.0	6.5	0.7		
Carbohydrate %	41.0	41.3	44.7	41.0	49.8		
Determined composition of dango							
Water %	58.4	54.5	52.7	53.7	58.9		
Ascorbic acid mg	4.23	4.10	4.09	4.31	4.09		
/dango g	/ 5.26	/ 5.32	/ 5.39	/ 5.44	/ 5.50		

めた。

### Ⅲ 寒天モデルからのAAの溶出

100ml容ビーカーに蒸留水30mlを入れ、 $2.5 \times 2.5 \times 1.5$ cmのモデル1個、または $1.25 \times 1.25 \times 1.5$ cmのモデル4個を浸してアルミ箔で蓋をし、50℃または70℃の恒温振盪水槽に漬けた。この時ビーカー内と水槽では3—5℃の温度差がみられた。加熱5分で浸漬液を除き、再び30mlの蒸留水を入れ、続けて更に5分加熱した。そして始めの浸漬液、後の浸漬液、および合計10分加熱後の寒天モデル中の残存TAA量を定量した。同様に加熱時間30、60、120分の場合も加熱前半と後半の浸漬液、および加熱後の寒天モデルについてTAAを測定した。

### Ⅳ 団子モデルでの実験

#### 1. 溶出速度係数の算定

1000ml容ビーカーに蒸留水40mlを入れて恒温振盪水槽に浸し、ビーカー内水温が所定温度になってから団子1個を漬け、アルミ箔で蓋をして5—40分加熱した。そして加熱途中および加熱終了後の浸漬液と加熱終了後の団子のTAAを測定した。

この際、モデルは加熱期間中水分含量に変化なく、重量が一定でAAはモデル内の水に均一に溶けているとすれば(1)式を得、これを解いて得た(2)式から溶出速度係数Kが求められる。

$$\frac{ds}{dt} = K \left\{ \frac{(T-SW)}{V} - S \right\} \quad (1)$$

$$K = \frac{V}{(t-t_0)(V+W)} \ln \frac{T-(W+V)S_0}{T-(W+V)S} \quad (2)$$

ここで

- K: Surface mass transfer coefficient ( $\text{sec}^{-1}$ )  
 $t_0$ : Time started the measurement (sec)  
 $t$ : Cooking time (sec)  
 $V$ : Water volume in the dango (ml)  
 $W$ : Volume of cooking water (ml)  
 $T$ : Total ascorbic acid in the system (mg)  
 $S$ : Concentration of ascorbic acid in cooking water at time  $t$  ( $\text{mg ml}^{-1}$ )  
 $S_0$ :  $S$  at time  $t_0$  ( $S_0 = 0$  if  $t_0 = 0$ )

#### 2. 拡散係数の算定

500ml容三角フラスコに蒸留水400mlを入れ、振盪恒温水槽でビーカー内水温が所定温度に達してから、浮上直後の半径を測った団子モデル1個を入れ、アルミ箔で蓋をして20分または30分加熱して、団子中残存TAA濃度を測定した。なお浸漬液中のAA濃度をできるだけ0に近づけるために、加熱の中間時点、すなわち10分または15分加熱後所定温度の蒸留水と浸漬液を交換した。

拡散係数の計算はSelmanらの方法<sup>3)</sup>に従い、(3)式より求めた。

$$D = \bar{r}^2 / t \quad (3)$$

ここで

- $D$ : Apparent diffusion coefficient ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ )  
 $t$ : Cooking time (sec)  
 $r$ : Radius of the dango (cm)  
 $\bar{r}$ : from table of  $E/\bar{r}$ , Selman<sup>3)</sup>

$$E = (\bar{C} - C_0) / (C_1 - C_0) \quad (4)$$

$\bar{C}$ : Ascorbic acid concentration in the dango at time  $t$  (mg/g)

$C_1$ : Ascorbic acid concentration in the dango at time 0 (mg/g)

$C_0$ : Ascorbic acid concentration in cooking water (mg/g)

#### V ジャガイモからの溶出

1個200g位のジャガイモ（男爵，市販品）の土を洗い除き，蒸留水で洗い，アルミ箔で包んで，121°C，1分間オートクレーブして酸化酵素を失活させた。15分間放冷してオートクレーブより取出して45分間，-20°Cのフリーザーで冷却し，30分間室温で放置後皮をむき，一定の大きさの立方体に切断した。

次に100ml容ビーカーに40mlの蒸留水を入れ，所定温度に達した後，ジャガイモ切片を入れ，団子と同様に加熱し，溶出TAAとイモ中残存TAAを測定した。

#### VI AA定量法

##### 1. 検液調製法

寒天モデルの場合は，試料5gに10%トリクロル酢酸（以下TCAと略）5ml，5%TCA40mlを加え，3分間ホモジナイザーにかけた後，3,000rpm，10分間遠心分離して，その上清を検液とした。

団子モデルの場合は，試料0.5gに1/100M塩化カルシウム5mlを加え，スバテラでよく練った後，細菌製αデミラーゼ（結晶，ナガセ生化学工業，150×10<sup>4</sup>DU N/g）10mgを1mlの塩化カルシウム液に溶かした液0.1mlを加えて50°C，10分間作用させた。これに最終濃度が5%になる様にTCA液を加えて激振し，3,000rpm，10分間遠心分離してその上清を検液とした。

ジャガイモはスチロール樹脂製おろし器ですりおろし，最終濃度が5%になる様にTCA液を加え，10分間遠心管振盪機にかけた後，同様に遠心分離し，その上清を検液とした。

液体試料は最終濃度が5%になる様にTCA液を加えた。

##### 2. 測定方法

DP法は岡村の方法<sup>6)</sup>に従い，AAとDHAの総量を求めた。吸光度は二波長分光光度計（島津CL740，λ<sub>max</sub> 520nm，λ<sub>min</sub> 610nm）で測定した。活性炭は塩酸処理して使った。

DNP法は常法<sup>7)</sup>に従い，検液をインドフェノールで酸化して，TAAを求めた。吸光度はDP法と同じ方法で測った。但し，検液はメタ燐酸の代りにTCAを使っても差がないことをあらかじめ確かめて，全てDP法と同

様にTCA抽出液を使った。

糊化度は福場らの濁度法<sup>8)</sup>によった。水分はケット赤外線水分計によった。

### 実験結果と考察

#### I 緩衝液中AAの熱安定性

pH 5と7の緩衝液中で，50-90°Cに5-180分間加熱し，DNP法によるTAAおよびDP法によるAA + DHAの残存量から求めた回収率をFig. 1に示す。50°Cでは非常に安定であるが，70°CではpH 5でも回収率100%に近い値が得られるのは加熱30分までで，60分になればTAAで85%程度の回収率となり，90°Cでは15分で90%程度の回収率を示し，pH 7では更に回収率は低下した。

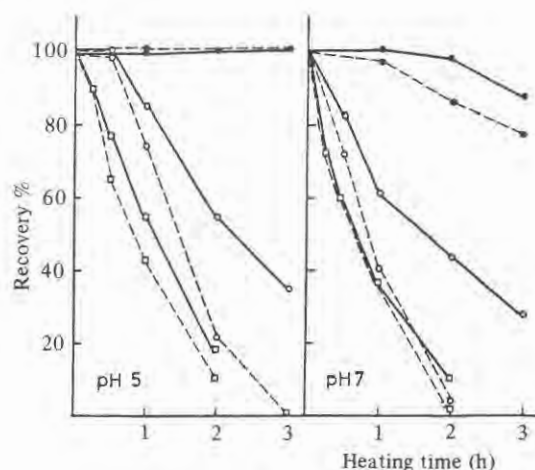


Fig. 1 Effect of heating temperature on stability of ascorbic acid at pH 5.0 or 7.0

— Total ascorbic acid (AA + DHA + DKG; DNP method), - - - AA + DHA (DP method), ● 50°C, ○ 70°C, □ 90°C

次に80°C加熱で，pHを4-8に変えた時の同様の回収率をFig. 2に示す。pH 4では60分まで安定であるが，pH 5以上では不安定なことがわかった。しかしDNP法の結果とDP法の結果は比較的近似していた。なおこの緩衝液に1%可溶性デンプンや5%グルコースを加えて実験したが，回収率に明らかな影響はなかった。

#### II 寒天モデルからのTAAの溶出

寒天モデルからのTAA溶出量の，系全体のTAAに対する百分率をFig. 3に示す。系全体のTAA量は約5mgであるが，溶出TAAとモデルに残存するTAAの合計の，始めのTAAに対する割合，すなわち回収率はいずれもほぼ100%であった。この図では加熱前半の

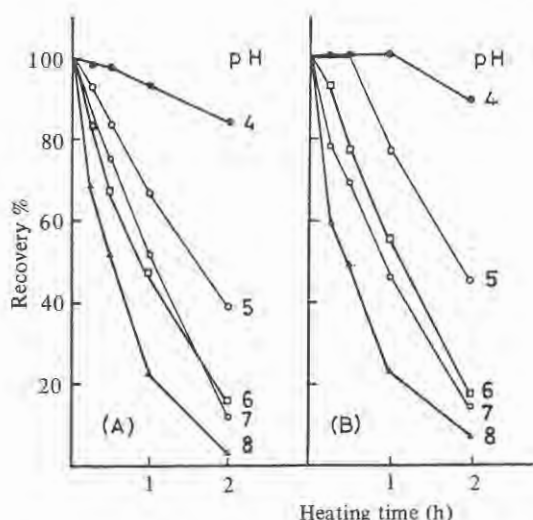


Fig. 2 Effect of medium pH on stability of ascorbic acid at 80°C  
(A) Total ascorbic acid, (B) AA + DHA

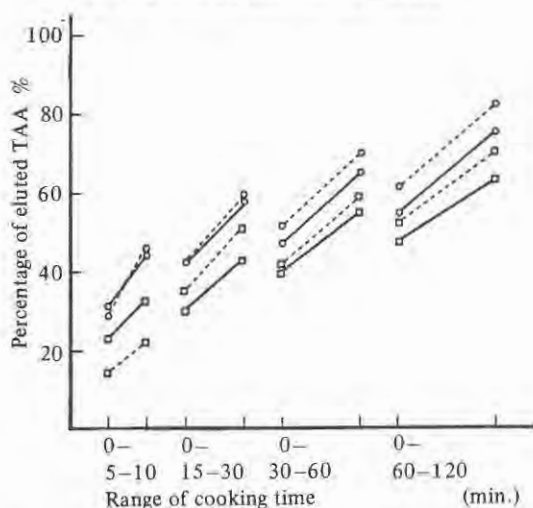


Fig. 3 Rate of TAA eluted from agar gel model cooked at 50-70°C  
□ 2.5 × 2.5 × 1.5 cm<sup>3</sup> model, ○ 1.25 × 1.25 × 1.5 cm<sup>3</sup> model × 4, — 50°C, - - - 70°C

溶出率を各直線の左端に、この値に加熱後半の溶出率を加えたものを各右端に示した。この実験で、大型モデル1個の表面積は27.5cm<sup>2</sup>、小型モデル4個の表面積合計は42.5cm<sup>2</sup>で、両者の重量とTAA量は等しい。この図から溶出率には加熱温度50°Cと70°Cの違いよりも、表面積27.5cm<sup>2</sup>と42.5cm<sup>2</sup>（その比は約1.55）の影響の方が大きいことが解る。また途中で水を入換えて合計30分または60分加熱した方が、連続30分または60分加熱した時より溶出率の大きいことも明らかである。なお10分までの

加熱では、50°Cの方が70°Cより溶出率が高くなった。これは加熱初期にはモデル表面近辺のAAの溶出が多いために、温度の違いよりも表面状態の僅かな違いの影響が強くでたものと思われるが、この点は更に検討を要する。また5分加熱時の溶出率が60分加熱時のその半分程度なので、初期の溶出速度が大きいことが認められる。

### Ⅲ 各種デンプンモデルの検討

イモ類中のAAは安定とされている<sup>1)</sup>ので、馬鈴薯デンプンで食品モデルを作ったが、団子に丸めて沸騰水につけると、浮上直後に表面が泥状になり、実験できなかった。また小麦粉では同様に浮上したものの中心部の糊化が不十分で、均一に糊化されるには長時間の加熱が必要であった。一方白玉粉の団子は丸めやすく、他の物質を加えても団子を作ることができ、今回の食品モデルとして適当と考えられた。

### Ⅳ 白玉団子モデルによる実験

#### 1. TAA溶出に及ぼす加熱温度と添加成分の影響

60-100°Cで5-40分、RFDを加熱した際に溶出したTAAの液中濃度をFig. 4に示す。60-90°Cの範囲

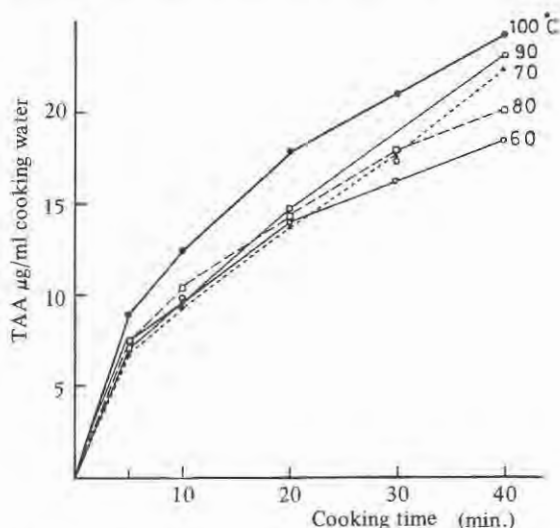


Fig. 4 Effect of cooking temperature on elution of TAA in RFD

では、始の5分間の溶出量は殆んど温度に影響されなかった。これはこの間の溶出が、団子表面付近にあるAAによるもので、極めて溶出されやすい状況にあるゆえと考えられる。しかしそれ以後の溶出は、大体高温の方が多い傾向があった。そして5-20分はほぼ一定の割合で溶出し、それ以後の溶出率は低下する場合があった。また100°C、40分加熱後の団子中残存TAAと液中に溶出したTAAを合せると、その回収率はほぼ100%で、こ

の間TAAとしての損失は殆んどないものと思われた。そこで加熱初期0-5分と、それに続く5-20分の溶出速度係数Kを求めた結果をTable 2に示す。温度の上昇とともに5-20分のK値は加速的に高くなっているが、0-5分のそれよりはいずれも低値を示した。

次にRFDに各種成分を加えた団子を70℃および100℃で5-40分加熱した際の、溶出TAAの液中濃度をFig. 5に示す。この場合は加熱5分時点で、団子の種

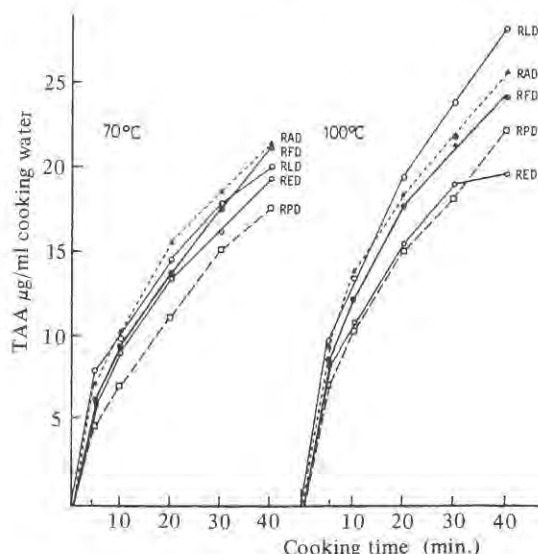


Fig. 5 Effect of the additive on elution of TAA in dango model during cooking

類によって溶出量に差があり、レシチン、アルブミン添加団子の溶出率が高く、ペクチン、卵黄添加団子のそれは低かった。それで100℃、40分加熱後の団子デンプンの糊化度を測った結果、RFDがほぼ100%、アルブミン添加団子は66%、卵黄添加団子はRFDと大差なかった。糊化度が溶出に関係し、その低いものからの溶出が大きいことが解った。各温度での0-5分、5-20分の4種の添加団子のK値もTable 2に示す。0-5分のK値が高く、温度差も認められる。

## 2. 室温から加熱を始めた場合のTAA溶出

次に室温(約20℃)の水40mlを入れたビーカーにRFDを入れ、直ちにこれを所定温度に保持した恒温振盪水槽に漬けて加熱を開始した。この際ビーカー内水温が、100℃に達するのに約10分を要した。この時の溶出TAAの液中濃度をFig. 6に示す。この場合の始めの5分間の溶出量は、60℃のみが低く、70-100℃では大差なかった。一方加熱30分以後は70-80℃の方が90-100℃よりも高い値となった。この場合の70℃、40分の糊化度

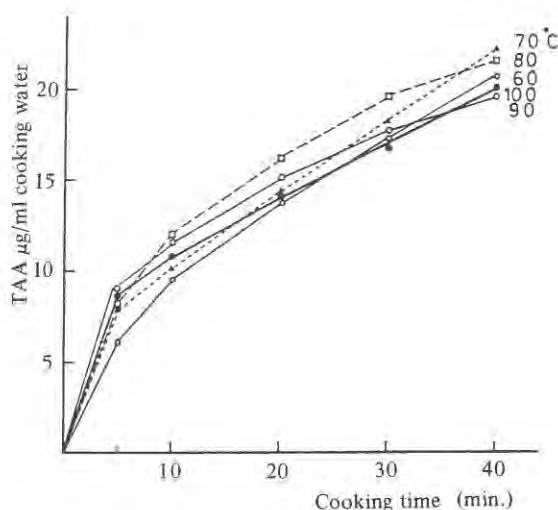


Fig. 6 Effect of cooking temperature on elution of TAA in RFD into cooking water heated from room temperature

は86%、100℃、40分の糊化度は94%であり、糊化度の高い方が団子内AAの移動が遅れるものと思われ。なお定温加熱時に較べてこの場合の方が一般に糊化度が低い。ため、加熱初期では流出量が大きくなったと思われる。

## 3. 拡散係数

RFDと4種の添加団子について、加熱20分、30分での測定値から求めた温度70℃と100℃でのみかけの拡散係数Dの値を、この計算に使った各数値とともにTable 3に示す。一般に70℃に比して100℃の方が2-4倍高いD値を得たが、同様な結果はRiceら<sup>9)</sup>も豆中のAAの拡散について認めている。また加熱20分の値と30分の値との間に一定の傾向はみられなかったが、いずれも大差ない値であった。さらにRFDに較べ、各種成分添加団子のD値は低く、特にペクチン添加団子のそれは低かった。このモデルはFig. 5にみられる様に溶出量も少なく、ゲル構造がAAの移動を阻止しているとも考えられる。

## V ジャガイモによる実験

1 辺2.5cmのオートクレープ処理済みのジャガイモ1個を100℃の恒温振盪水槽で5-40分加熱した時の溶出TAAの始めのイモ中のTAAに対する割合と、加熱40分後の回収率をTable 4に示す。溶出率、回収率ともに団子に比してかなり低かった。溶出率の低い理由はイモには存在するが団子にはない細胞構造にもよると思われる。イモの酸化酵素はオートクレープ処理で失活させてあり、ジャガイモには本来DHAは殆んどなく、大部分がAAなので<sup>10)</sup>、回収率の低い原因はより不安定なDH



**Table 2.** Surface mass transfer coefficient of model dango

Model	Temperature	Range of time		$K \times 10^6$ sec <sup>-1</sup>	Range of time		$K \times 10^6$ sec <sup>-1</sup>
	°C	t <sub>0</sub>	t		t <sub>0</sub>	t	
RFD	60	0 min	5 min	17.82	5 min	20 min	5.96
	70	0	5	17.05	5	20	6.12
	80	0	5	18.09	5	20	6.43
	90	0	5	17.57	5	20	6.89
	100	0	5	22.30	5	20	8.30
RAD	70	0	5	17.14	5	20	7.48
	100	0	5	23.07	5	20	8.28
RED	70	0	5	15.33	5	20	6.03
	100	0	5	17.08	5	20	7.18
RLD	70	0	5	18.83	5	20	5.60
	100	0	5	22.79	5	20	8.57
RPD	70	0	5	13.29	5	20	5.96
	100	0	5	18.63	5	20	8.27

**Table 3.** Apparent diffusion coefficient of model dango

Dango		RFD		RAD		RED		RLD		RPD	
Radius	cm	1.21		1.12		1.14		1.21		1.19	
Temperature	°C	70	100	70	100	70	100	70	100	70	100
C <sub>1</sub>	0 min	0.804		0.770		0.759		0.792		0.744	
$\bar{C}$	20	0.604	0.532	0.633	0.564	0.640	0.553	0.641	0.615	0.647	0.562
	30	0.555	0.480	0.614	0.512	0.619	0.488	0.616	0.566	0.614	0.543
E	20	0.751	0.662	0.822	0.732	0.843	0.729	0.809	0.777	0.870	0.755
	30	0.690	0.597	0.797	0.665	0.816	0.643	0.778	0.715	0.825	0.730
$\bar{t}$	20	0.0062	0.0121	0.0029	0.0074	0.0023	0.0075	0.0035	0.0048	0.0014	0.0060
	30	0.0101	0.0181	0.0040	0.0118	0.0032	0.0135	0.0048	0.0084	0.0028	0.0074
$D \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$											
1200 sec		7.56	14.76	3.03	7.74	2.44	8.12	4.21	5.86	1.65	7.08
1800		8.22	14.72	2.79	8.22	2.30	9.45	3.90	6.83	2.20	5.82

**Table 4.** Elution rate and recovery of TAA during cooking of potato cube (2.5cm<sup>3</sup>) at 100°C

Cooking time	min	5	10	20	30	40
Eluted TAA	μg/ml	0.54	0.72	0.76	0.80	0.84
Recovery	%	57				

(Initial TAA: 2.4mg)

Aの存在によるのではなく、イモのTAA濃度が団子のそれより低いことによると考えられた。そこで団子のA濃度をイモのそれに等しくし、表面積もほぼ等しくして両者を比較した。すなわち、5gの白玉団子1個当りのAA含量を通常の約4mgから0.56mgに下げたもの2個

と、2cm角のオートクレーブ処理済みジャガイモ1個(TAA1.002mg)をそれぞれ40mlの蒸留水中で20-40分加熱した。結果をTable 5に示す。この場合両者のTAA量、表面積、および表面率は近似しているが、イモの溶出率は団子の20%程度であった。またこの団子の回収率は通常のRFDの半分以下で、AA濃度が低い時は白玉団子でも回収率が低くなることが解った。

そこでイモからのAAの溶出が少ないのは細胞組織によることを明らかにするために、処理前後のイモの光学顕微鏡写真(108.6倍)で検討した。生ジャガイモの写真はPhoto. 1に示す。これを121°C、1分間オートクレーブすると、Photo. 2に示す様に細胞は膨潤するが、崩壊は殆んどみられなかった。更にこれを100°C、40分

**Table 5.** Comparisons of elution rate and recovery of TAA in potato cube during cooking with those in RFDs

Sample	Initial TAA mg	Surface area cm <sup>2</sup>	Volume cm <sup>3</sup>	Cooking time min	Eluted TAA μg/ml	Eluted TAA Initial TAA	Recovery %
5g RFD ×2	1.12	28.5	10.1	20 30 40	2.35 2.44 2.41	0.084 0.087 0.086	48 42 43
2×2×2cm <sup>3</sup> potato cube×1	1.00	24.0	8.0	20 30 40	0.35 0.45 0.40	0.014 0.018 0.016	35 27 30

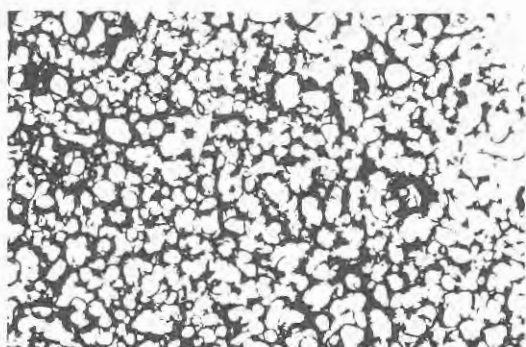


Photo. 1 Raw potato

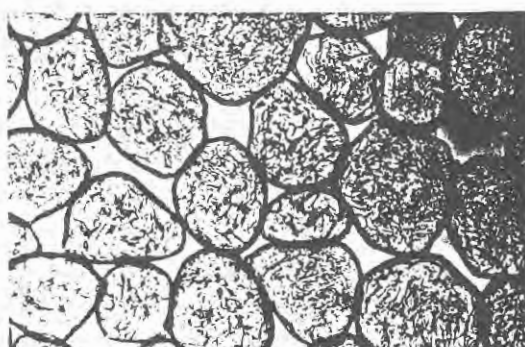


Photo. 2 Potato cube autoclaved at 121°C for 1 min.

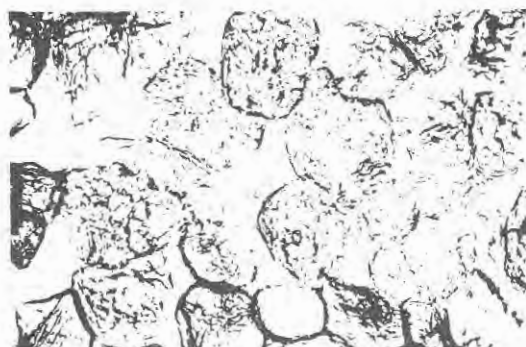


Photo. 3 Outer layer of the potato cube autoclaved at 121°C for 1 min., then cooked in water at 99°C for 40 min.

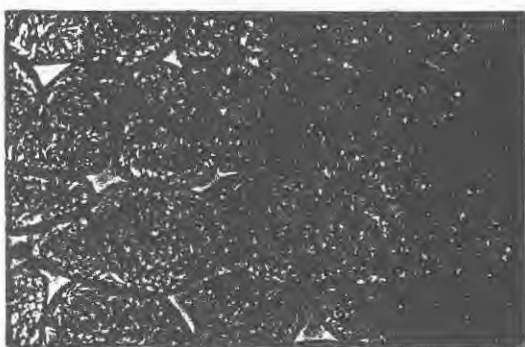


Photo. 4 Inner part of the potato cube autoclaved at 121°C for 1 min., then cooked in water at 99°C for 40 min.

加熱すると、試料の外層部はPhoto. 3に示す様に崩壊又は緩みが見えるが、内層部はよく構造を保持しているのがPhoto. 4から解る。

Mareschiら<sup>10)</sup>はイモを沸騰水中で加熱した時のAAの損失は、皮つきで煮た時より皮をむいて煮た時の方が大きいと報告している。今回のTable 4, 5にみられるイモからのAAの溶出は、試料標品を作る際に生じた組織の傷の部分から生じたものが多いと思われる。

そこで、今回の様な均一ゲルを用いての実験結果から、

直接天然の食品についての結果を類推することは困難であるが、細胞組織の破壊が進んでいる加工食品には適用できると思われる。また実際の食品の処理においても、加熱温度、時間、共存物質などの影響に関する基礎データは与えうるものと考ええる。

## 要 約

食品を水煮する際のアスコルビン酸の溶出に及ぼす諸条件の影響を明らかにするために、アスコルビン酸を加

えた寒天ゲルと団子をモデルとして実験し、ジャガイモの実験結果と比較した。アスコルビン酸の定量は原則としてDNP法で総アスコルビン酸を測定した。

1. pH 4-8の緩衝液中にアスコルビン酸を溶かし、50-90°Cで加熱して回収率を求めた。その結果、50°Cでは2時間位まで安定であったが、温度、pHが上る程不安定となり、pH 5.0, 90°C, 1時間、あるいはpH 7.0, 70°C, 1.5時間加熱で回収率は約50%になった。

2. 5%寒天にアスコルビン酸50mg%の割合に加えたゲルを蒸留水に入れ、50°Cまたは70°Cで加熱し、溶出アスコルビン酸を定量した。溶出量は加熱時間とともに増加したが、溶出量に及ぼす影響は加熱温度の差よりも、表面積の違い(約1.5倍)の方が大きく、また途中で蒸留水を入れかえた方が溶出量が增大した。

3. 食品モデルとして検討した団子では、小麦粉あるいはジャガイモデンプンよりも、白玉粉の方が優れていた。

4. 4mgのアスコルビン酸を含む5gの白玉団子を、60-100°Cの定温水中で加熱して、アスコルビン酸の溶出を調べた。加熱開始5分間の溶出量は60-90°Cで大差なかった。5分以後に溶出速度は低下したが、5-20分の間で求めた溶出速度係数は温度の上昇とともに加速的に大きくなった。なおこの際の系全体の総アスコルビン酸の回収率は大体100%であった。白玉団子に卵黄またはベクチンを加えるとアスコルビン酸の溶出が低下し、レシチンまたはアルブミンを加えると増大した。また定温加熱の代りに室温の水に団子を入れ、あらかじめ所定温度にした恒温水槽内で加熱した方が、始めから定温加熱した団子より糊化度が低く、加熱初期の溶出量も幾分大きかった。団子中のアスコルビン酸の拡散係数は、加熱温度70°Cよりも100°Cの方が大きく、また各種成分を添加した団子は、白玉団子よりいずれも低かった。

5. 1辺2-2.5cmの立方体に切ったジャガイモについて同様にアスコルビン酸の溶出と回収率をみたところ、

いずれも団子より低かった。回収率の低い原因の1つは、団子に比してアスコルビン酸濃度が低いことがあげられた。溶出率の低いのは、その顕微鏡観察から、水煮後も膨潤しているが表層を除いて細胞構造を維持していることにあると考えられた。

顕微鏡写真撮影にご協力をして戴きました片山吉穂前本学助教授(現京都府立大学教授)に深謝します。

## 文 献

- 1) 調理科学研究会編：調理科学，光生館，p.512 (1984)
- 2) 桐淵寿子，川嶋かほる：家政学雑誌，30，217 (1979)
- 3) Selman, J. D., Rice, P. and Abdul-Rezzak, R. K. : J. Food Technol., 18, 427 (1983)
- 4) 宮本梯次郎，渡部千恵子，中谷由美子，渡辺恭子：本紀要，33，1 (1985)
- 5) DeMan, J. M. : Principle of Food Chemistry, Avi Publishing Co., p. 324 (1980)
- 6) 岡村正人：ビタミン，56，425 (1982)
- 7) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分析法，光琳，p.466 (1982)
- 8) 洪川祥子，福場博保：家政学雑誌，24，45 (1973)
- 9) Rice, P. and Selman, J. D. : J. Food Technol., 19, 121 (1984)
- 10) Wills, R. B. H., Wimalasiri, P. and Greenfield, H. : J. Agric. Food Chem., 32, 836 (1984)
- 11) Mareschi, J. P., Belliot, J. P., Fournon, C. and Gey, K. F. : Internat. J. Vit. Nutr. Res., 53, 402 (1983)

(昭和62年10月12日受理)

## Summary

Some food models - agar gel and "dango" (Japanese doughboy) containing ascorbic acid (AA) - were devised to elucidate effects of cooking conditions on elution of AA from food. Total ascorbic acid (TAA, ascorbic acid + dehydroascorbic acid + diketogulonic acid) was determined with dinitrophenylhydrazine colorimetry. Results were as follows.

1. After 20 mg% AA solution in McIlvaine buffer (pH 4-8) were heated in shaking water bath for 15-180 min at 50-90°C, recovery of TAA was determined. The recovery after 120 min at 50°C less than pH 7 was nearly 100%. Increasing the temperature or pH resulted in decrease of the recovery, and it was about 50% after 60 min at pH 5, 90°C or 90 min at pH 7, 70°C.

2. A hexahedron ( $2.5 \times 2.5 \times 1.5 \text{ cm}^3$ ) or 4 hexahedrons ( $1.25 \times 1.25 \times 1.5 \text{ cm}^3 \times 4$ ) of 5% agar gel contained 50 mg% AA each were immersed in 30 ml of distilled water, cooked for 5-120 min at 50 or 70°C, then eluted TAA



and residual TAA in the hexahedron(s) were determined. Recovery of TAA after cooking for 120 min was nearly 100%. TAA was eluted with cooking, and elution rate was more influenced by difference of surface area (42.5 : 27.5) than difference of cooking temperature (50°C : 70°C). Replacement of cooking water at midterm of cooking accelerated the elution of TAA.

3. Glutinous rice flour dango was preferred to wheat flour or potato starch dango for model because gel of glutinous rice flour was more homogeneous than the others. The dango (5g) contained 4 mg AA was cooked with 40 ml water for 5 - 40 min at 60 - 100°C. Recovery of TAA after cooking for 40 min at 100°C was almost 100 %. Quantity of TAA eluted from dango cooked for 5 min at 60°C was not significantly different with that at 90°C, but it was a little larger at 100°C. The elution rate was decreased after 5 min of cooking, but the higher temperature tended to elute larger amount of TAA.

4. Egg yolk or pectin added in the dango depressed the elution, while lecithin or albumin accelerated the elution. As albumin in the dango inhibited gelatinization of the rice flour, degree of gelatinization may influence the elution.

5. Apparent diffusion coefficient of TAA in the dango was increased with rise of temperature. Adding any one of above mentioned substances to dango depressed the diffusion coefficient.

6. The elution of TAA into cooking water from potato cube autoclaved at 121°C for 1 min to inactivate oxidase was less than that from dango, while surface area and TAA concentration of potato cube were nearly equal to those of the dango. It was suggested by microscopic observation that this phenomenon was attributed to existence of cell structure in potato.